

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-041346

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

(51)Int.Cl.

**C08K 3/00**  
**C08J 3/20**  
**C08K 3/34**  
**C08K 7/00**  
**C08L101/00**

(21)Application number : 04-215741

(71)Applicant : CALP CORP

(22)Date of filing : 22.07.1992

(72)Inventor : YASUDA HIROSHI  
HASHIMOTO TAKASHI  
TSUCHIYA YUKIHIRO**(54) COMPOSITE MATERIAL, ITS PRODUCTION AND RESIN MOLDING MATERIAL  
CONTAINING THE SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite material of low specific gravity, excellent in appearance, tensile strength and flexural strength, useful for automotive parts, etc., by mixing a specific organic dispersion with an organic solvent solution of a vinyl polymer followed by removing the solvent.

CONSTITUTION: The composite material can be obtained by mixing (A) an organic dispersion prepared by swelling an inorganic lamellar substance such as montmorillonite with an organic solvent and dispersing it in this solvent with (B) an organic solvent solution of a vinyl polymer such as polyethylene followed by removing the solvent. The other objective resin molding material can be obtained by kneading this composite material with a synthetic resin in a molten state.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3393879

[Date of registration] 31.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-14058

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.07.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41346

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
C 0 8 J 3/20	C E R B	9268-4 F		
C 0 8 K 3/34	K A H	7242-4 J		
7/00	K C J	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-215741

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月22日

(71)出願人 000104364

カルプ工業株式会社

東京都千代田区神田和泉町 1 番地277

(72)発明者 安田 浩

東京都千代田区神田和泉町 1 番地277 カ  
ルプ工業株式会社内

(72)発明者 橋本 隆

東京都千代田区神田和泉町 1 番地277 カ  
ルプ工業株式会社内

(72)発明者 土屋 行宏

東京都千代田区神田和泉町 1 番地277 カ  
ルプ工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 複合材料、その製造方法及び該複合材料を含有する樹脂成形材料

(57)【要約】

【構成】 無機層状物質が平均粒径 2  $\mu$ m 以下の粒子としてビニル系高分子化合物中に分散して成る複合材料、無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液とを混合したのち、脱溶媒することにより、前記複合材料を製造する方法、及び前記複合材料と合成樹脂とを溶融混練して成る樹脂成形材料である。

【効果】 低比重で外観に優れ、かつ引張強度や曲げ強度の高い成形品を与えることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機層状物質が平均粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の粒子としてビニル系高分子化合物中に均質分散して成る複合材料。

【請求項2】 無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液とを混合したのち、脱溶媒することを特徴とする請求項1記載の複合材料の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の複合材料と合成樹脂とを熔融混練して成る樹脂成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な複合材料、その製造方法及び該複合材料を含有する樹脂成形材料に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、無機層状物質がビニル系高分子化合物中に均質かつ微細に分散した複合材料、このものを効率よく製造する方法、及び該複合材料を含有する低比重で外観に優れ、かつ引張強度や曲げ強度の高い成形品を与える樹脂成形材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、合成樹脂の機械物性や耐熱性などを向上させる目的で、該合成樹脂に各種フィラーを配合することが行われている。しかしながら、混合機や混練機を用いてフィラーを合成樹脂中に分散させる通常の方法では、該フィラーを均質かつ微細に分散させることが困難であって、得られるフィラー強化樹脂は、光沢低下などの外観不良が生じたり、透明性が低下したり、あるいは成形性が悪いなど、好ましくない事態を招来する。また、通常のフィラーでは高比重のものになるなどの問題も生じる。

【0003】ところで、無機層状物質の1種である粘土鉱物は比較的安価で軽量であることから、フィラーとしての使用が古くから試みられている。しかしながら、該粘土鉱物をフィラーとして用いた場合、その二次凝集によって樹脂中への均質分散が困難になるし、また、吸湿性によって溶融混練時に発泡を生じ、成形品の外観不良をもたらすなどの欠点があるため、この粘土鉱物はフィラーとして使用されていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的安価で軽量の無機層状物質、例えば粘土鉱物をフィラーとして用いて、低比重で良好な外観を示し、かつ引張強度や曲げ強度の優れた成形品を与える樹脂成形材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機層状物質をフィラーとして含む樹脂成形材料について、鋭意研究を重ねた結果、無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液と

を混合し、脱溶媒することにより、該無機層状物質がビニル系高分子化合物中に均質かつ微細に分散した複合材料が得られること、そしてこの複合材料と合成樹脂とを熔融混練することにより、低比重で良好な外観を有し、かつ引張強度や曲げ強度の優れた成形品を与える樹脂成形材料が得られることを見出し、このような知見に基づいてなされたものである。

【0006】すなわち、本発明は、無機層状物質が平均粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の粒子としてビニル系高分子化合物中に均質分散して成る複合材料、及びこの複合材料と合成樹脂とを熔融混練して成る樹脂成形材料を提供するものである。

【0007】前記複合材料は、本発明に従えば、無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液とを混合したのち、脱溶媒することにより製造することができる。

【0008】本発明において用いられる無機層状物質とは層状結晶構造をもつ無機物質のことであり、このようなものとしては、例えばモンモリロナイト、サボナイト、ハイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステブンスサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロサイト、その他天然又は人工の粘土鉱物、雲母、ハイドロタルサイト、グラファイトなどが挙げられるが、これらの中で粘土鉱物が好適である。これらの無機層状物質は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0009】本発明の複合材料を製造するには、まず、前記無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液、及びビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液を調製することが必要である。前者の有機分散液の調製においては、該無機層状物質として、その層間に、双極子モーメント（極性）をもつ化学種、例えば有機物カチオン、金属カチオン、有機物アニオン、アミン類などをインターカレーション（層間挿入）したものをを用いるのが望ましく、このようなものをを用いることにより、有機溶媒中に良好に膨潤分散させることができる。

【0010】前記インターカレーションには、例えば（1）無機層状物質において、層自体の構造欠陥又は非化学量論性により、層自体が電荷を帯びているとき、通常その電荷を打ち消すためにその反対の電荷をもつ化学種が層間に存在して電氣的に中性を保持しており、この化学種に対して所望の化学種を配位させたり、交換させる、あるいは単に電荷を打ち消すために所望の化学種を挿入する場合と、（2）単に無機層状物質の層間に所望の化学種を挿入する場合とがある。前記（1）の具体例としては、粘土鉱物の結晶層間の金属カチオン又はアニオン（酸アニオン）をイオン性界面活性剤を用いてイオン交換する場合を挙げることができる。

【0011】該有機分散液の調製に用いられる有機溶媒については、無機層状物質を膨潤分散させる能力と、後

10

20

30

40

50

記のビニル系高分子化合物を溶解させる能力とを有するものであればよく、特に制限されず、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、スチレン、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられるが、これらの中で芳香族溶媒が好適である。これらの有機溶媒は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、膨潤度を向上させるために、メタノールなどの極性添加剤を、該溶媒に対して0.5～5重量%程度添加してもよい。

【0012】有機分散液中の無機層状物質の含有量は10重量%以下が好ましく、10重量%を超えると該無機層状物質が分散不良を生じる場合があり、好ましくない。また、混合温度や混合時間については特に制限はなく、混合により粘度が上昇することで、無機層状物質が膨潤分散した有機分散液が得られたことが判断できる。

【0013】一方、ビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液の調製に用いられるビニル系高分子化合物としては、ビニル系モノマーの単独重合体又は2種以上を共重合させて得られた共重合体を使用することができる。該ビニル系モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、t-ブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ノルボルナジエン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、1-ブテン、イソブテン、シアン化ビニリデン、4-メチルペンテン-1、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、フェニルビニルスルフィド、アクロレインなどが挙げられる。これらのビニル系モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。該ビニル系高分子化合物としては、特にエチレン、プロピレン、スチレンの単独重合体や共重合体が好適である。本発明においては、該ビニル系高分子化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】また、該有機溶液の調製に用いられる有機溶媒については、前記ビニル系高分子化合物を溶解する能力と前記無機層状物質を分散させる能力とを有するものであればよく、特に制限されず、先に例示した有機溶媒を挙げることができるが、これらの中で芳香族溶媒が好適である。該有機溶媒は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、前記の無機層状物質の有機分散液における有機溶媒とそれぞれ相溶性をもつものであれば、必ずしもそれと同じものを用いる必要はない。さらに、該有機溶液中のビニル系高分子化合物の濃度については特に制限はなく、適宜選ばれる。

【0015】本発明においては、このようにして調製されたビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液と前記の無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とを適当な割合で混合したのち、脱溶媒して複合材料を製造する。混合温度については、該ビニル系高分子化合物が固体と

して析出しない温度であればよく、特に制限されず、また、混合時間についても特に制限はない。

【0016】脱溶媒方法としては、前記混合液に、無機層状物質及びビニル系高分子化合物に対してそれぞれ貧分散媒及び貧溶媒となる化合物を加え、無機層状物質/ビニル系高分子化合物から成る複合材料を析出させ、遠心分離やろ過などの手段により溶媒を除く方法、及び該混合液から蒸発などの手段により溶媒を除く方法を挙げることができる。

【0017】該貧分散媒及び貧溶媒となる化合物としては、混合液中の有機溶媒と相溶性を有し、かつ無機層状物質に対する膨潤能力及びビニル系高分子化合物に対する溶解能力を共に定性的に有しない化合物が用いられ、このような化合物としては、例えばメタノールやエタノールなどのアルコール類を好ましく挙げることができる。

【0018】このようにして得られた本発明の複合材料は、該無機層状物質が平均粒径2 $\mu$ m以下の粒子としてビニル系高分子化合物中に均質に分散したものであって、複合材料中の無機層状物質の含有量については特に制限はないが、0.5重量%以上であるのが望ましい。

【0019】前記複合材料はそのまま成形材料として用いてもよいが、該複合材料と合成樹脂とを熔融混練して樹脂組成物を調製し、成形材料として用いるのが有利である。複合材料との混練に用いられる合成樹脂については、該複合材料と熔融混練しうるものであればよく特に制限はないが、前記したビニル系高分子化合物が好ましく、特にエチレン、プロピレン、スチレンの単独重合体や共重合体が好適である。この合成樹脂は、該複合材料中のビニル系高分子化合物と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよく、また、1種用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】前記複合材料と合成樹脂との熔融混練には、公知の混練機、例えばヘンシェルミキサー、単軸又は二軸押出機、バンバリミキサー、ロールなどが用いられる。また、この混練に際して、所望により酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤などの公知の添加剤を配合することができる。

【0021】このようにして得られた樹脂成形材料中の無機層状物質の含有量は0.5～70重量%の範囲にあるのが望ましい。この含有量が0.5重量%未満ではフィラーの配合効果が十分に発揮されないし、70重量%を超えると成形性が低下する傾向がみられる。

【0022】

【発明の効果】本発明によると、無機層状物質がビニル系高分子化合物中に均質かつ微細に分散した複合材料が容易に得られる。またこの複合材料と合成樹脂とを熔融混練して成る樹脂成形材料は、低比重で外観に優れ、かつ引張強度や曲げ強度の高い成形品を与え、例えば自動車部品、家電音響製品、家庭日用品、包装資材、水産資

材、その他一般工業資材などに好適に用いられる。

### 【0023】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0024】なお、樹脂組成物の物性は次のようにして求めた。

#### (1) 引張強度

ASTM D638に準拠して求めた。

#### (2) 曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して求めた。

#### (3) 外観

射出成形プレート(100×100×1mm)の表面外観を目視にて観察し、次の記号に従って評定した。

○：フィラーが均質に分散している

△：異物状のフィラー凝集物が点在している

×：目視判定可能な粒子(0.1mm以上)が分散している

#### (4) 灰分の大きさ

走査電子顕微鏡により長径を測定した。また、符号aは3~5μmの粒子が多数凝集した状態を、bは3~5μmの塊状粒子が存在している状態を、cは3~5μmの板状粒子が存在している状態を示す。

### 【0025】実施例1

無機層状物質として、ベンザルコニウムカチオンをモンモリロナイトにインターカレーションしたもの〔商品名S-BEN、豊順鉱業(株)製〕を用い、このS-BEN100gとキシレン2000mlとを、常温(約20℃)で20分間混合して、S-BENの膨潤分散液を調製した。

【0026】一方、粉末状のポリプロピレン〔H2000MI17、出光石油化学(株)製〕50gをキシレン1000ml中に溶解してポリプロピレンのキシレン溶液を調製した。

【0027】このようにして得られたS-BENの膨潤分散液とポリプロピレンのキシレン溶液とを130℃で10分間かきまぜて混合したのち、これに大過剰のメタノールを加え析出させた。析出物はろ過分離後、80℃

で温風乾燥してポリプロピレンとS-BENとから成る複合材料を得た。

【0028】この複合材料を加熱分解し、走査電子顕微鏡(SEM)で灰分観察を行ったところ、平均粒径1μm以下のベントナイト層が独立して存在することを確認した。

### 【0029】比較例1

実施例1において、S-BENの代りにモンモリロナイトを用い、実施例1と同様な操作を行ったが、モンモリロナイトはキシレン中では分散せず極めて不均質な分散形態の混合物しか得られなかった。

### 【0030】実施例2~8

実施例1で得られた複合材料と各種合成樹脂とを、表1に示す割合で45mmφの二軸押出機を用いて230℃で熔融混練を行い樹脂成形材料を調製した。その物性を表1に示す。

### 【0031】比較例2

モンモリロナイトとポリプロピレンとを、表1に示す割合で45mmφの二軸押出機を用いて230℃で熔融混練を行ったが、混練物は目視可能な大きさ(0.1mm以上)の凝集物の分散形態となっていた。また、熱分解灰分の観察を行ったところ、3~5μm程度の二次粒子が多数凝集して0.1mm程度の凝集体を形成していた。このものの物性を表1に示す。

### 【0032】比較例3

S-BENとポリプロピレンとを、表1に示す割合で用い、比較例2と同様な方法で熔融混練した結果、見掛け上は均質に分散していたが、その熱分解灰分は3~5μm程度の二次粒子であった。このものの物性を表1に示す。

### 【0033】比較例4、5

タルクとポリプロピレンとを、表1に示す割合で用い、比較例2と同様な方法で熔融混練した結果、見掛け上は均質に分散していたが、その熱分解灰分は3~5μm程度のタルク粒子であった。このものの物性を表1に示す。

### 【0034】

【表1】

		実 施 例							比 較 例			
		2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5
組成 (重量%)	J 2000G <sup>1)</sup>	99	95	—	—	90	70	40	95	95	95	70
	120J <sup>2)</sup>	—	—	95	—	—	—	—	—	—	—	—
	HH-30 <sup>3)</sup>	—	—	—	95	—	—	—	—	—	—	—
	PP/S-BEN <sup>4)</sup>	1	5	5	5	10	30	60	—	—	—	—
	S-BEN <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	モンモリロナイト <sup>6)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	タルク <sup>7)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	30
物 性	密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.91	0.92	0.93	1.08	0.94	1.01	1.09	0.94	0.93	0.94	1.13
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	420	440	400	700	430	415	400	380	370	370	360
	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	800	810	500	1000	830	850	700	490	480	510	580
	曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	13000	16000	13000	60000	22000	47000	50000	19000	19000	22000	41000
	外観	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○
	灰分の大きさ(μm)	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	a	b	c	c

【0035】注1) J 2000G: 出光石油化学(株) 製ポリプロピレン

2) 120J: 出光石油化学(株) 製高密度ポリエチレン

3) HH-30: 出光石油化学(株) 製ポリスチレン

4) PP/S-BEN: 実施例1の複合材料

5) S-BEN: 豊潤鉱業(株) 製ベントナイト(1 μm程度の粒子が凝集して3~5 μmの塊状粒子を形成している)

6) モンモリロナイト: クニミネ工業(株) 製クニビア

F(S-BENと同様の形態)

7) タルク: 市販タルク(3~5 μmの板状粒子)

【0036】表1から分かるように、実施例2においては、核剤的なS-BEN配合効果が認められ、実施例3~8においては、強化充填材的なS-BEN配合効果が認められる。

【0037】また、実施例6と比較例2、3、4とを、実施例8と比較例5とを比較した場合、同一フィラー重量(ほぼ同一の比重)での樹脂中のフィラー分散形態の違いにより発生する物性差が認められる。